

# Method for producing sulfonated aromatic polymers and use of the process products for producing membranes

**Patent number:** DE19959289  
**Publication date:** 2001-06-13  
**Inventor:** CUI WEI [DE]; GUTH THOMAS [DE]; FRANK GEORG [DE]  
**Applicant:** AXIVA GMBH [DE]  
**Classification:**  
 - international: C08G75/23; C08L81/06; B01D71/68; B01D61/42  
 - european: C08G65/48; C08G75/23; C08J5/22B2D  
**Application number:** DE19991059289 19991209  
**Priority number(s):** DE19991059289 19991209

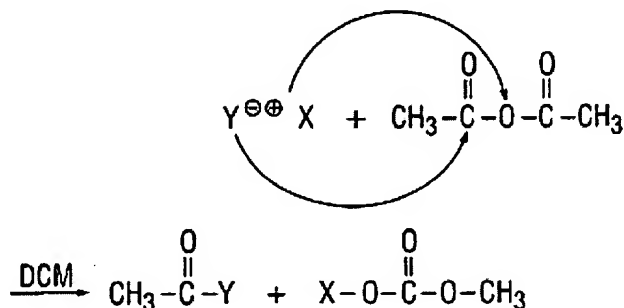
## Also published as:

WO0142336 (A1)  
 US6790931 (B2)  
 US2003171532 (A1)  
 CA2396776 (A1)

## Abstract of DE19959289

The invention relates to a method for sulfonating aromatic polymers in a gentle manner. The inventive method comprises the following steps:  
 a) dissolving the aromatic polymer in a substantially water-free acid selected from the group consisting of concentrated sulfuric acid, chlorosulfuric acid or oleum, b) adding an organic solvent that is inert under the reaction conditions, c) adding an anhydride of a carboxylic acid, d) adding a sulfonating agent, and e) carrying out the sulfonation at a temperature below 25 DEG C and for a period sufficient to obtain the desired degree of sulfonation. The homogeneous process products obtained can be preferably used in the production of membranes, for example for fuel cell applications.

## MECHANISM FOR ACTIVATING THE SULFONATING AGENT Mechanismus zur Aktivierung des Sulfonierungsmittels



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 59 289 A 1**

⑤ Int. Cl. 7:  
**C 08 G 75/23**  
C 08 L 81/06  
B 01 D 71/68  
B 01 D 61/42

⑦1 Aktenzeichen: 199 59 289.6  
⑦2 Anmeldetag: 9. 12. 1999  
④3 Offenlegungstag: 13. 6. 2001

DE 199 59 289 A 1

⑦1 Anmelder:  
Axiva GmbH, 65929 Frankfurt, DE

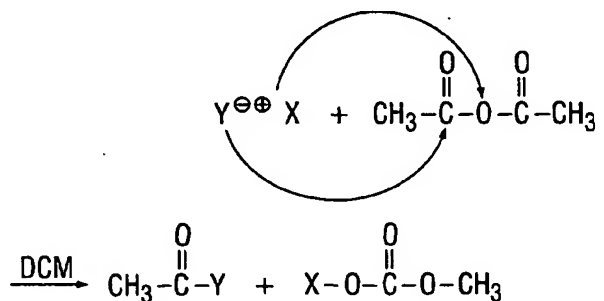
⑦2 Erfinder:  
Cui, Wei, Dr.-Ing., 89134 Blaustein, DE; Guth,  
Thomas, Dr., 89601 Schelklingen, DE; Frank, Georg,  
Dr., 72074 Tübingen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Verfahren zur Herstellung von sulfonierten aromatischen Polymeren und Verwendung der Verfahrensprodukte zur Herstellung von Membranen

⑤7 Beschrieben wird ein neues schonendes Sulfonierungsverfahren für aromatische Polymere. Das Verfahren umfaßt die Maßnahmen:  
a) Auflösen des aromatischen Polymeren in einer im wesentlichen wasserfreien Säure, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus konzentrierter Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure oder Oleum,  
b) Zugabe eines unter Reaktionsbedingungen inerten organischen Lösungsmittels,  
c) Zugabe eines Anhydrids einer Carbonsäure,  
d) Zugabe eines Sulfonierungsmittels und  
e) Durchführung der Sulfonierung bei einer Temperatur unterhalb von 25°C und für eine Zeit, die ausreicht, um den gewünschten Sulfonierungsgrad zu erzielen. Die erhaltenen homogenen Verfahrensprodukte lassen sich vorzugsweise zur Herstellung von Membranen, beispielsweise für Brennstoffzellenanwendungen, einsetzen.

Mechanismus zur Aktivierung des Sulfonierungsmittels



DE 199 59 289 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von sulfonierten aromatischen Polymeren, insbesondere von sulfonierten aromatischen Polyetherketonen und -sulfonen sowie die Verwendung der Verfahrensprodukte zur Membranherstellung.

Aromatische sulfonierte Polymere kommen in vielen Anwendungen zum Einsatz, beispielsweise in Form von Membranen, welche in Brennstoffzellen, Hochleistungskondensatoren und Dialysegeräten verwendet werden.

Brennstoffzellen sind elektrochemische Energieumwandler, die sich besonders durch ihren hohen Wirkungsgrad auszeichnen. Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen zeichnen sich unter den verschiedenen Arten von Brennstoffzellen durch ihre hohe Leistungsdichte und ihr geringes Leistungsgewicht aus.

Für die Weiterentwicklung der Brennstoffzellentechnologie, insbesondere für deren Anwendung in größerem Maßstab, ist es notwendig, die Herstellkosten der zum Einsatz kommenden Materialien zu reduzieren, ohne daß dabei eine Einbuße an Leistungsfähigkeit gegenüber den herkömmlich verwendeten Materialien in Kauf genommen werden muß.

Polyethersulfone (nachstehend auch "PES" genannt) sind als handelsübliche Produkte erhältlich und zeichnen sich durch hohe thermische, chemische und mechanische Beständigkeit aus. Ein typisches Beispiel für Polyethersulfone ist in der nachfolgenden Abbildung gegeben.

Die Sulfonierung von PES ist von großem Interesse für die Herstellung von Polymeren, die in Trennungsprozesse mit Membranverfahren eingesetzt werden können.

Aus dem Stand der Technik sind verschiedene Sulfonierungsverfahren von PES bekannt, beispielsweise aus den EP-A-0,008,894; EP-A-0,112,724; US-A-4,508,852; US-A-3,709,841 und DE-A-38 14 760.

Allerdings weisen diese bisher bekannten Sulfonierungsverfahren eine Reihe von Nachteilen auf. So besteht beim Einsatz von starken Sulfonierungsmitteln, wie Oleum oder Chlorsulfonsäure bei Temperaturen oberhalb von 25°C die Gefahr des Abbaus von Polymerketten. Zur Vermeidung des Polymerabbaus müßte man folglich die Reaktionstemperatur niedrig halten. Dieses wiederum führt üblicherweise zu einem niedrigen Sulfonierungsgrad sowie zu einer langen Reaktionszeit. Weiterhin hat sich herausgestellt, daß bei den vorbekannten Verfahren die Sulfonierung in organischen Lösungsmitteln heterogen abläuft. Dieses führt in der Regel zu einer inhomogenen Struktur des sulfonierten Produktes.

Weitere Sulfonierungsverfahren für PES werden in der US-A-4,508,852 beschrieben. In einem der Verfahren werden Dichlorsulfonsäure sowohl als Lösungsmittel als auch als Sulfonierungsmittel verwendet. Die Temperatur bei der Reaktion wird von Raumtemperatur für 2 h, danach auf 82°C für 30 min eingestellt. In dem zweiten Verfahren werden 1,1,2,2-Tetrachlorethan als Lösungsmittel und Chlorsulfonsäure als Sulfonierungsmittel verwendet. Die Sulfonierung wird bei 150°C unter Überdruck von Stickstoff durchgeführt. Im dritten Verfahren wird PES in 1,2-Dichlorethan suspendiert. Die Suspension wird nach der Zugabe von Chlorsulfonsäure klar. Jedoch fällt das sulfonierte PES im Verlaufe der Reaktion aus. Daher läuft die Sulfonierung mit dem Verfahren heterogen ab.

Diese drei bekannten Verfahren weisen ebenfalls eine Reihe von Nachteilen auf. So lassen sich Nebenreaktionen und somit Nebenprodukte (chlorsulfonierte Produkte) bei der Verwendung von Chlorsulfonsäure nicht vermeiden. Des weiteren ist der Prozeß nur schwierig zu beherrschen, da aufgrund der hohen Reaktionstemperatur nur eine relativ kurze Reaktionszeit möglich ist. Ferner weist das sulfonierte PES niedrige Viskosität auf, welche auf den Abbau der Polymerketten zurückgeführt werden könnte.

Nach den Angaben in der EP-A-0,008,894 und in der Literatur (vergl. LÜ Hui-Juan; SHEN Lian-Chun; WANG Cai-Xia; JIANG Da-Zhen; CEMICAL JOURNAL of CHINESE UNIVERSITIES; No.5 Vol. 19; 05. 1998; P833-835) findet in konzentrierten Schwefelsäure keine Sulfonierung von PES statt. In Chlorsulfonsäure dauert die Sulfonierung von PES über 20 h bei Raumtemperatur. Das so hergestellte Produkt ist wasserlöslich. Ebenfalls kann die Sulfonierung von PES in konzentrierter Schwefelsäure durch Verwendung von Oleum als Sulfonierungsmittel "über Nacht" durchgeführt werden und das sulfonierte PES ist wasserlöslich. Dies dürfte auf den zu hohen Sulfonierungsgrad und/oder den Polymerabbau zurückzuführen sein. Eine kontrollierbare Sulfonierung mit Chlorsulfonsäure oder Oleum ist nach diesem Stand der Technik unmöglich.

Die gleiche Aussage ist der EP-A-0,112,724 zu entnehmen. In diesem Stand der Technik werden neue Sulfonierungsverfahren beschrieben.

Nach dem beschriebenen Verfahren wird das PES in Dichlormethan suspendiert und bei einer Temperatur von 0 bis 5°C mit Sulfonierungsmitteln, z. B. mit SO<sub>3</sub> oder mit Chlorsulfonsäure über einen Zeitraum von 4 Stunden behandelt.

In der US-A-4,413,106 wird die gleiche Sulfonierung von PES unter Verwendung von Oleum durchgeführt. Jedoch wird die Sulfonierung heterogen durchgeführt, was eine strukturelle Inhomogenität des sulfonierten PES verursachen dürfte.

In der DE-A-38 14 760 wird die Sulfonierung von PES in reiner Schwefelsäure unter Verwendung von 65%-tigem Oleum dargestellt. Das innerhalb einer kurzen Zeit (3 Stunden) und bei einer niedrigen Temperatur sulfonierte PES zeigt einen niedrigen Sulfonierungsgrad (22%) und eine reduzierte Viskosität. Bei 25°C und Durchführung der Reaktion innerhalb von 22 Stunden beträgt der Sulfonierungsgrad des PES 39%. Wenn die Temperatur bei 40°C liegt, wird das PES abgebaut. Mit dem vorbekannten Verfahren ist unterhalb von Temperatur von 5°C jedoch mit keinem befriedigenden Ergebnis mehr zu rechnen.

Aus einem Artikel von Lü Hui-Juan et al. in Chemical Journal of Chinese Universities; No. 5 Vol. 19; 05. 1998; P833-835 wird die Kinetik von Sulfonierungsreaktionen beschrieben. Daraus ergibt sich, daß die Sulfonierungsgeschwindigkeit in konzentrierter Schwefelsäure unter Verwendung der Chlorsulfonsäure innerhalb der ersten 10 Stunden sehr niedrig ist. Dagegen ist die Sulfonierungsgeschwindigkeit in Dichlormethan schon zu Beginn der Reaktion sehr hoch.

Es besteht weiterhin ein Bedarf nach ökonomisch durchführbaren Sulfonierungsverfahren von aromatischen Polymeren. Insbesondere stellt sich die Frage, ob die Sulfonierung innerhalb einer kurzen Zeit und bei einer niedrigen Temperatur durchgeführt werden kann, ohne die Polymerketten abzubauen.

Weiterhin sollte die Sulfonierung kontrollierbar sein und der Sulfonierungsgrad sollte variabel sein.

In den WO-A-96/29,359 und WO-A-96/29,360 werden Polymerelektrolyte aus sulfonierten aromatischen Polyetherketonen und die Herstellung von Membranen aus diesen Materialien beschrieben.

In der EP-A-0 152 161 werden überwiegend aus der Wiederholungseinheit -O-Ar-CO-Ar- (Ar = zweiwertiger aromatischer Rest) bestehende Polyetherketone (nachfolgend "PEK" genannt) und daraus hergestellte geformte Gebilde beschrieben.

Sulfonierte, streng alternierende Polyetherketone mit der Wiederholungseinheit -O-Ar-CO-Ar- werden in J. Polym. Sci.: Vol. 23, 2205-2222, 1985 beschrieben. Der Aufbau der Polyetherketone geschieht hier durch elektrophilen, und nicht wie in EP-A-0 152 161 beschrieben, durch nucleophilen Angriff. Die Polymeren wurden durch Sulfurtrioxid unter Verwendung von Triethylphosphat in Dichlorethan sulfoniert. Eine weitere, in dieser Literaturstelle verwendete Sulfonierungsmethode ist die Chlorsulfonierung mit Chlorsulfonsäure. Allerdings wird bei dieser Methode, abhängig vom Grad der Sulfonierung, auch ein Abbau des Molekulargewichtes beobachtet. Es schließt sich die Amidierung des Säurechlorides an.

Ausgehend von diesem Stand der Technik liegt der vorliegenden Erfindung somit die Aufgabe zugrunde, ein einfaches und preiswertes Sulfonierungsverfahren für aromatische Polymere zur Verfügung zu stellen, bei dem möglichst kein Abbau des Polymeren während der Sulfonierung erfolgt, das in homogener Phase durchführbar ist und das zu möglichst homogenen Produkten führt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von sulfonierten aromatischen Polymeren umfassend die Maßnahmen:

- a) Auflösen des aromatischen Polymeren in einer im wesentlichen wasserfreien Säure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus konzentrierter Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure oder Oleum,
- b) Zugabe eines unter Reaktionsbedingungen inerten organischen Lösungsmittels
- c) Zugabe eines Anhydrids einer Carbonsäure
- d) Zugabe eines Sulfonierungsmittels, und
- e) Durchführung der Sulfonierung bei einer Temperatur unterhalb von 25°C und für eine Zeit die ausreicht, um den gewünschten Sulfonierungsgrad zu erzielen.

Die Reihenfolge der Verfahrensschritte b) bis d) kann beliebig sein; diese Schritte können auch gleichzeitig vorgenommen werden.

Bei dem in Schritt a) eingesetzten aromatischen Polymeren kann es sich um jedes Polymere handeln, das im Polymerrückgrad (Polymerhauptkette) sulfonierbare aromatische Gruppen aufweist und daß sich in den in Schritt a) eingesetzten Lösungsmitteln lösen läßt. Beispiele dafür sind aromatische Polyamide, aromatische Polyimide, aromatische Polyetherketone (im weitesten Sinne; d. h. Polymere mit Ether- und Ketonbrücken im Polymerrückgrad), aromatische Polycarbonate, aromatische Polysulfone, -sulfoxide oder -sulfide, aromatische Polyethersulfone, aromatische Polyester. Besonders bevorzugt sind aromatische Polyetherketone, Polyetheretherketon, Polyetherethersulfon und insbesondere Polyethersulfone.

Die in Schritt a) eingesetzte im wesentlichen wasserfreie Säure weist üblicherweise einen Wassergehalt von weniger als 3 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 2 Gew.-%, insbesondere weniger als 1,5 Gew.-%, auf. Die Säuren können einzeln oder in Kombination eingesetzt werden.

Die Konzentration des gelösten aromatischen Polymeren in der im wesentlichen wasserfreien Säure beträgt üblicherweise 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 25 Gew.-%, insbesondere 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Lösung.

Das in Schritt b) eingesetzte inerte organische Lösungsmittel kann ein Kohlenwasserstoff sein, der vorzugsweise halogeniert ist, besonders bevorzugt ein aliphatischer chlorierter und/oder fluorierter Kohlenwasserstoff. Dieser ist unter den Reaktionsbedingungen üblicherweise flüssig. Die Menge wird so gewählt, daß eine homogene Lösung entsteht.

Beispiele für Kohlenwasserstoffe sind bei 25°C flüssige gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere verzweigte und unverzweigte Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 15 Kohlenstoffatomen, wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan oder Decan oder ethylenisch ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere mit 5 bis 15 Kohlenstoffatomen, wie Hexen, Octen oder Decen.

Beispiele für halogenierte Kohlenwasserstoffe sind bei 25°C flüssige chlorierte und/oder fluorierte gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Mono-, Di-, Tri- oder Tetrachlormethan, Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Penta- oder Hexachlorthan oder die unterschiedlichen Chlor-/Fluormethane bzw. -ethane. Besonders bevorzugt wird Dichlormethan.

Das in Schritt c) eingesetzte Anhydrid einer Carbonsäure kann beliebiger Natur sein. Neben linearen Anhydriden sind cyclische Verbindungen einsetzbar.

Beispiele dafür sind Anhydride von aliphatischen Monocarbonsäuren, wie Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter- und Capronsäure, Anhydride von aliphatischen oder ethylenisch ungesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren, wie Malonsäure, Bernsteinsäure oder Milchsäure, Anhydride von cycloaliphatischen Carbonsäuren, wie Cyclohexancarbonsäure, Anhydride von aromatischen Mono- oder Dicarbonsäuren, wie Benzoesäure, Phthal-, Iso- oder Terephthalsäure. Daneben können auch Anhydride aus unterschiedlichen Carbonsäuren zum Einsatz kommen. Des weiteren können auch Trifluoressigsäureanhydrid (CF<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O oder Trichloressigsäureanhydrid (CCl<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt wird Essigsäureanhydrid und Trifluoressigsäureanhydrid.

Bei dem in Schritt d) eingesetzten Sulfonierungsmittel kann es sich um ein beliebiges Sulfonierungsmittel handeln, solange dieses unter den Reaktionsbedingungen zu einer Sulfonierung des aromatischen Polymerrückgrades in der Lage ist. Beispiele dafür sind Oleum, konzentrierte Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure.

Bevorzugt werden Chlorsulfonsäure oder Oleum, insbesondere 20%iges Oleum.

Die Sulfonierungsreaktion wird vorzugsweise bei Temperaturen unterhalb 10°C, insbesondere bei Temperaturen unterhalb 5°C, besonders bevorzugt zwischen 0°C und 5°C durchgeführt. Die Untergrenze kann auch unterhalb 0°C liegen sofern die Mischung noch flüssig ist und gerührt werden kann.

Die Sulfonierungsreaktion wird üblicherweise im Zeitintervall von weniger als 15 Stunden durchgeführt. Bevorzugt

5 beträgt die Sulfonierungszeit weniger als 10 Stunden und ganz besonders bevorzugt weniger als 6 Stunden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist durch eine niedrige Reaktionstemperatur sowie durch eine kurze Reaktionszeit gekennzeichnet. Die mittels dieses Verfahrens hergestellten sulfonierten aromatischen Polymeren, insbesondere die Polyethersulfone, zeichnen sich durch variabel einstellbare und besonders hohe Sulfonierungsgrade aus, ohne daß die Polymerketten nennenswert abgebaut worden sind.

Die Verfahrensprodukte eignen sich aufgrund der Homogenität der Sulfonierung insbesondere zur Herstellung von Membranen für Anwendungen, bei denen es auf eine hohe Gleichmäßigkeit der Eigenschaften ankommt. Beispiele dafür sind elektrochemische Anwendungen, wie die Elektrodialyse oder der Einsatz in Brennstoffzellen, oder der Einsatz als Dielektrika, beispielsweise in Kondensatoren mit hohen Kapazitäten.

- 10 Diese Erfindung betrifft ferner die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen sulfonierten aromatischen Polymeren, insbesondere der sulfonierten aromatischen Polyethersulfone, zur Herstellung von homogenen Membranen und Blendmembranen.

In den Fig. 1 und 2 wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Sulfonierung am Beispiel von PES schematisch dargestellt.

- 15 Ohne an mechanistische Darstellungen gebunden zu sein wird angenommen, daß das Sulfonierungsmittel durch das Anhydrid aktiviert wird.

Das aktivierte Sulfonierungsmittel reagiert sodann mit dem aromatischen Polymeren durch elektrophile Substitution nach folgendem Schema (siehe Fig. 2).

- 20 Gemäß dem in Fig. 2 dargestellten Verfahrensablauf wird in erster Linie durch Zutropfen von Sulfonierungsmittel, wie Chlorsulfonsäure oder Oleum in 95 ~ 97%iger Schwefelsäure, eine wasserfreie Säure hergestellt. Dann löst sich PES bei 0°C in der wasserfreien Säure. Anschließend wird inertes organisches Lösungsmittel, wie Dichlormethan ("DCM") zugemischt. Danach wird die Zugabe des Sulfonierungsmittels, wie Chlorsulfonsäure und/oder Oleum vorgenommen. Zum Schluß wird Essigsäureanhydrid als Aktivierungsmittel zugegeben. Die Sulfonierung kann bei einer Temperatur von 0 bis 10°C ablaufen und kann durch Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser beendet werden.

- 25 Bei einer anderen Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird wiederum in erster Linie durch Zutropfen von Sulfonierungsmittel, wie Chlorsulfonsäure oder Oleum in 95 ~ 97%iger Schwefelsäure, eine wasserfreie Säure hergestellt. Dann wird PES bei 0°C in der wasserfreien Säure gelöst. Anschließend wird die Zugabe des Sulfonierungsmittels Chlorsulfonsäure oder Oleum ausgeführt. Danach wird Aktivierungsmittel Essigsäureanhydrid in Dichlormethan zugegeben. Die Sulfonierung kann bei der Temperatur von 0 bis 10°C ablaufen und kann durch Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser beendet werden.

Bei der Herstellung der wasserfreien Säure ist die eingesetzte Menge von Chlorsulfonsäure oder Oleum auf den Wassergehalt in der Schwefelsäure bezogen. Die eingesetzte Menge des Sulfonierungsmittels sowie des Aktivierungsmittels ("Quasi-Katalysator") ist auf den Zielsulfonierungsgrad bezogen. Dementsprechend sollte die Reaktionszeit auf einen Zeitraum von bis zu 6 Stunden beschränkt werden.

- 35 Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren sulfonierten aromatischen Polyethersulfone wurden mit Hilfe von FTIR, NMR, Titration, GPC und Elementaranalyse sowie DSC untersucht. Daraus wurde überraschenderweise gefunden, daß mit den Verfahren eine steuerbare Sulfonierung von PES bei niedrigerer Temperatur und innerhalb einer kurzen Reaktionszeit möglich ist. Des weiteren wurden Membranen aus sulfoniertem PES oder Blendmembranen aus sulfoniertem PES und unmodifiziertem PES; sulfoniertem PES und aminiertes PES sowie sulfoniertem PES und Polybenzimidazol PBI hergestellt.

- 40 Zur Herstellung der Membran wurde N,N-Dimethylacetamid (DMAC) oder N-Methyl-Pyrrolidon (NMP) als Lösungsmittel verwendet, und eine Polymerlösung wurde durch die Lösung von sulfoniertem PES sowie von anderen Blendkomponenten in Lösungsmittel hergestellt. Ein Film wurde aus der Polymerlösung auf eine Trägerschicht ausgerollt und das Lösungsmittel wurde zur Herstellung der Membran verdampft. Die folgenden Ausführungsbeispiele erläutern die Erfindung ohne diese zu begrenzen.

#### Beispiel 1

- 50 100 ml 95 bis 97%iger Schwefelsäure wurden vorgelegt und mit 35 ml von Chlorsulfonsäure bei 0°C versetzt. Dann wurden darin 20 g von PES (Type E6020; BASF AG) bei 0°C aufgelöst. Danach wurden 50 ml von Dichlormethan zugemischt. Die Lösung wurde unter Rühren auf 0°C gekühlt. Innerhalb von 30 Minuten wurden 4 ml von Chlorsulfonsäure in die Polymerlösung tropfenweise zugegeben. Dann wurden 8 ml von Essigsäureanhydrid zugegeben. Danach lief die Sulfonierung 3,3 Stunden bei 5 bis 10°C ab.

In Tabelle 1 sind die Daten von unmodifiziertem PES und sulfoniertem PES aus GPC-Untersuchung aufgeführt.

55

60

65

Tab. 1

Daten der GPC-Untersuchung

	Sulfoniertes PES	Unmodifiziertes PES
Mn	1,512E+4 g/mol	4,554E+3 g/mol
Mw	4,033E+4 g/mol	4,152E+4 g/mol
Mz	6,992E+4 g/mol	7,286E+4 g/mol
Mv	3,675E+4 g/mol	3,744E+4 g/mol
D*	2,668E+0	9,117E+0

Meßbedingung: DMSO; 4,3g/l; PS-Säure; 60°C; 1,0ml/min; D\*=Breiteindex

Aus Tabelle 1 ist abzusehen, daß der Mittelwert der Molmasse von sulfoniertem PES höher als der des unmodifizierten PES ist, was auf die Sulfongruppen in Basispolymer zurückgeführt werden kann. Mw, Mz und Mv von sulfoniertem PES und unmodifiziertem PES sind vergleichbar.

In Tabelle 2 sind die berechneten und gemessenen Werte der Elementaranalyse von sulfoniertem PES aufgeführt.

Tab. 2

Ergebnisse von Elementaranalyse und Titration

Element	Berechnet1*(%)	Berechnet2** (%)	Gefunden***
C%	55,8	54,5	52,5
H%	2,8	2,8	2,5
O%	24,8	25,6	27,7
S%	16,5	17,1	16,5
Cl%			<0,04

\*Die Werte werden aus dem Schwefel-Gehalt, das mit Hilfe der Elementaranalyse bestimmt wird, berechnet.

\*\*Die Werte werden aus dem Schwefel-Gehalt, das mit Hilfe der Titration bestimmt wird, berechnet.

\*\*\*Die Werte werden mit Hilfe der Elementaranalyse ermittelt.

Aus den Ergebnissen von GPC und Elementaranalyse ergibt sich, daß kein Abbau der Polymerketten während der Sulfonierung mit vorstehenden Verfahren stattfinden.

In Fig. 3 ist das FTIR-Spektrum von sulfoniertem PES aufgeführt.

Wie in der Literatur [Lü Hui-Juan et al. in Chemical Journal of Chinese Universities, No. 5 Vol. 19, 05/1998, P833-835; In-Cheol Kim et al. in Membrane Journal; Vol.8. No. 4, 12/1998, P210-219; R. Nolte et al. in Journal of Membrane Science (1993) 211-220] beschrieben wird, werden die neuen Absorptionsbanden bei 1028 cm<sup>-1</sup>, 737 cm<sup>-1</sup> und 1465 cm<sup>-1</sup> aufgrund der SO<sub>3</sub>H-Gruppen an den aromatischen Ringen zu Ortho-Ether-Brücken hervorgerufen.

In Fig. 4 ist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von sulfoniertem PES gezeigt.

Wie in der oben zitierten Literaturen beschrieben wird, tritt die chemische Verschiebung wegen der Sulfonierung von PES bei 8,31 ppm auf.

Durch potentiometrische Titration wurde der Sulfonierungsgrad oder die Ionenaustauscherkapazität ("IEC") in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bestimmt.

Aus Fig. 5 ergibt sich, daß der Sulfonierungsgrad des sulfonierten PES abhängig von der Reaktionszeit ist und innerhalb 5 Stunden einer Sulfonierungsgrad von 41,2% (IEC = 1,55 meq/g) erreicht wird.

Im Vergleich zu dem aus der DE-A-38 14 760 bekannten Verfahren (siehe Beispiele 1-3) wird die Reaktionszeit erheblich abgekürzt, die Reaktionstemperatur ist niedriger und dementsprechend wird der Sulfonierungsgrad des sulfonierten PES erhöht.

## Beispiel 2

100 ml 95–97%iger Schwefelsäure wurden bei Raumtemperatur vorgelegt und mit 110 ml von 20%igem Oleum versetzt. Dann wurde die Temperatur der Lösung auf 0°C gesenkt. Danach lösten sich 40 g von PES (Type E7020; BASF AG) bei 0°C darin. Dann wurden 100 ml von Dichlormethan zugemischt. 20 ml von 20%igem Oleum wurden in die Polymerlösung innerhalb 30 min tropfenweise zugegeben. Zum Schluß gab man 8 ml von Essigsäureanhydrid zu. Des weiteren lief die Sulfonierung 2 Stunden bei 0 bis 10°C ab. Insgesamt lief der Prozeß etwa 5 Stunden von der Lösung des PES bis zum Ende der Sulfonierung.

Aus Fig. 6 ergibt sich, daß die Sulfonierung erst nach der Zugabe von Essigsäureanhydrid beschleunigt wurde.

Analoge Charakterisierungsergebnisse aus FTIR und NMR wurden wie in Beispiel 1 erhalten. Der durch Titration bestimmte Sulfonierungsgrad des Produktes lag bei 34,3% (IEC = 1,32). Im Vergleich zu dem aus der DE-A-38 14 760 vorbekannten Verfahren (siehe Beispiele 3) wurde der vergleichbare Sulfonierungsgrad unter ähnlicher Reaktionszeit und niedrigerer Reaktionstemperatur (25°C gemäß DE-A) erreicht. Unter der ähnlichen Reaktionszeit und Temperatur ist der Sulfonierungsgrad erheblich höherer als der gemäß DE-A-38 14 760 (vergl. Beispiele 1 und 2).

## Beispiel 3

200 ml 95–97%iger Schwefelsäure wurden bei 10°C vorgelegt und mit 220 ml von 20%igem Oleum versetzt. Danach lösten sich 80 g von PES (Type E7020; BASF AG) bei 10°C darin. 16 ml von Chlorsulfonsäure wurden in die Polymerlösung innerhalb 30 min tropfenweise zugegeben. Zum Schluß gab man 18 ml von Essigsäureanhydrid in 100 ml Dichlormethan zu. Des weiteren lief die Sulfonierung 4 Stunden bei 10°C ab.

Aus dem Titrationsergebnis ergab sich, daß das Produkt den Sulfonierungsgrad von 96% aufwies (IEC = 3,1 meq/g). Das Produkt war wasserlöslich.

## Beispiel 4

200 ml 95–97%iger Schwefelsäure wurden bei 10°C vorgelegt und mit 129 ml von 20%igem Oleum versetzt. Danach lösten sich 70 g von PES (Type E7020; BASF AG) bei 10°C darin. 14 ml von Chlorsulfonsäure wurden in die Polymerlösung innerhalb 30 min tropfenweise zugegeben. Zum Schluß gab man 15 ml von Essigsäureanhydrid in 100 ml Dichlormethan zu. Des weiteren lief die Sulfonierung 2 Stunden bei 10°C ab.

Aus dem Titrationsergebnis ergab sich, daß das Produkt den Sulfonierungsgrad von 13% aufwies (IEC = 0,54 meq/g).

## Beispiel 5

(Membranherstellung)

Die hergestellten Membranen sind in Tabelle 3 und Tabelle 4 zusammengestellt.

Tab. 3

## Membranherstellung

Lösungsmittel	NMP
Polymerkomponenten	Sulfoniertes PES Sulfoniertes PES/PES
Polymerkonzentration	20–25%
Temperatur zum Abdampfen	90–120 °C
Verweilzeit im Ofen	20h
Nachbehandlung der Membranen	1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , bei 40 °C VE-Wasser bei 40 °C

Daten der Hergestellten Membranen

Membran-Nr.	Materialien	IEC (meq/g)	Que (Gew. %)*	Lf (mS/cm)*	Emodul (N/mm <sup>2</sup> )*	Bruchdehnung (%)*
TE-46	Sulfoniertes PES	1,35	34	106,4	138,3	150,5
TE-47	Sulfoniertes PES Und 10%PES	1,3	44,6	154,4	183,9	111,9

Die Messung wurde in VE-Wasser bei 80 °C durchgeführt.

Es bedeuten: Que: Quellung der Membran. Lf: Leitfähigkeit der Membran.

## Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von sulfonierten aromatischen Polymeren umfassend die Maßnahmen:
  - Auflösen des aromatischen Polymeren in einer im wesentlichen wasserfreien Säure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus konzentrierter Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure oder Oleum,
  - Zugabe eines unter Reaktionsbedingungen inerten organischen Lösungsmittels
  - Zugabe eines Anhydrids einer Carbonsäure
  - Zugabe eines Sulfonierungsmittels, und
  - Durchführung der Sulfonierung bei einer Temperatur unterhalb von 25°C und für eine Zeit die ausreicht, um den gewünschten Sulfonierungsgrad zu erzielen.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das unter Reaktionsbedingungen inerte organische Lösungsmittel ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus bei 25°C flüssigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere verzweigte und unverzweigte Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 15 Kohlenstoffatomen und bei 25°C flüssigen chlorierten und/oder fluorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere Dichlormethan ist.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Anhydrid einer Carbonsäure ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Anhydride von aliphatischen Monocarbonsäuren, Anhydride von aliphatischen oder ethylenisch ungesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren, Anhydriden von cycloaliphatischen Carbonsäuren, und Anhydriden von aromatischen Mono- oder Dicarbonsäuren, insbesondere Essigsäureanhydrid und Trifluoressigsäureanhydrid ist.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Sulfonierungsmittel ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Oleum und Chlorsulfonsäure.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur während der gesamten Reaktionszeit, insbesondere jedoch bei der Sulfonierung, unterhalb von 10°C, insbesondere unterhalb von 5°C, eingestellt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsdauer weniger als 6 Stunden beträgt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das aromatische Polymere in wasserfreier Säure gelöst wird und diese Polymerlösung eine Konzentration im Bereich von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Lösung, beträgt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Dichlormethan als Lösungsmittel und Essigsäureanhydrid oder Trifluoressigsäureanhydrid als Anhydrid verwendet werden.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zum Ende der Sulfonierung das sulfonierte aromatische Polymer in Eiswasser mit einer Temperatur unterhalb von 5°C eingerührt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Sulfonierungsmittel 20%iges Oleum und/oder Chlorsulfonsäure mit einer Reinheit oberhalb von 97% verwendet werden.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatisches Polymer Polyethersulfone, wie PES und PEES, und Polyketone, wie PEK, PEEK, PEEK, PEKEK und PEKK, PEEKK eingesetzt werden.
- Verwendung der nach Anspruch 1 erhältlichen sulfonierten aromatischen Polymeren zur Herstellung von homogenen Membranen oder von Blendmembranen aus mehreren Komponenten, z. B. wie sulfoniertem Polyethersulfon und unmodifiziertem Polyethersulfon; sulfoniertem Polyethersulfon und aminiertem Polyethersulfon; sulfoniertem Polyethersulfon und Polybenzimidazol.
- Verwendung der Membranen oder Blendmembranen nach Anspruch 12 zum Einsatz in Elektromembranverfahren, wie Elektrodialyse oder Brennstoffzellen.
- Verwendung der nach Ansprüchen 1 bis 11 hergestellten Materialien als eine Schicht bei einer Membran aus der



Multischicht.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

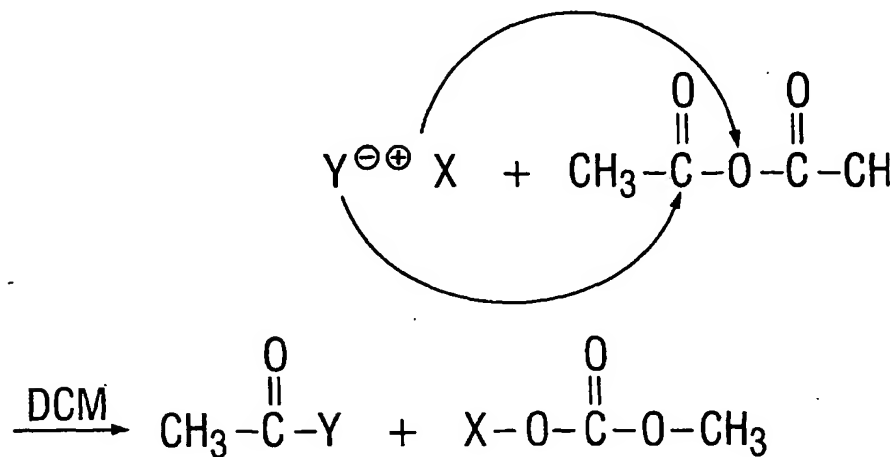
55

60

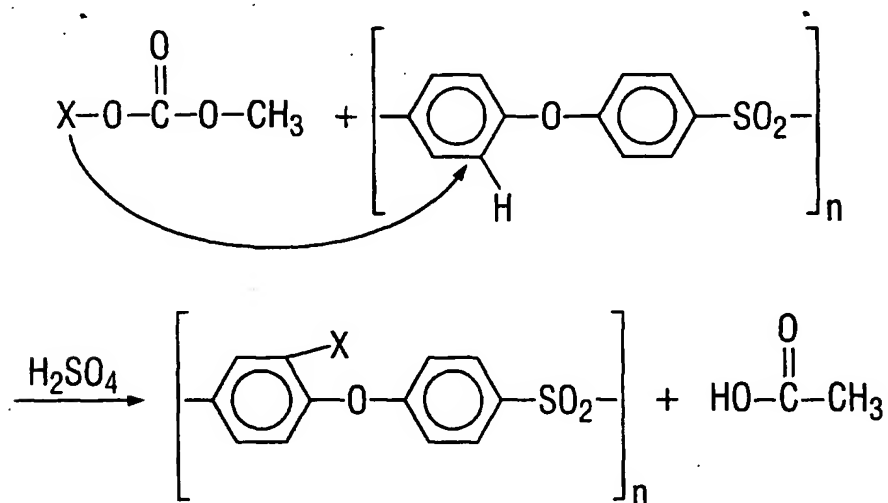
65

- Leerseite -

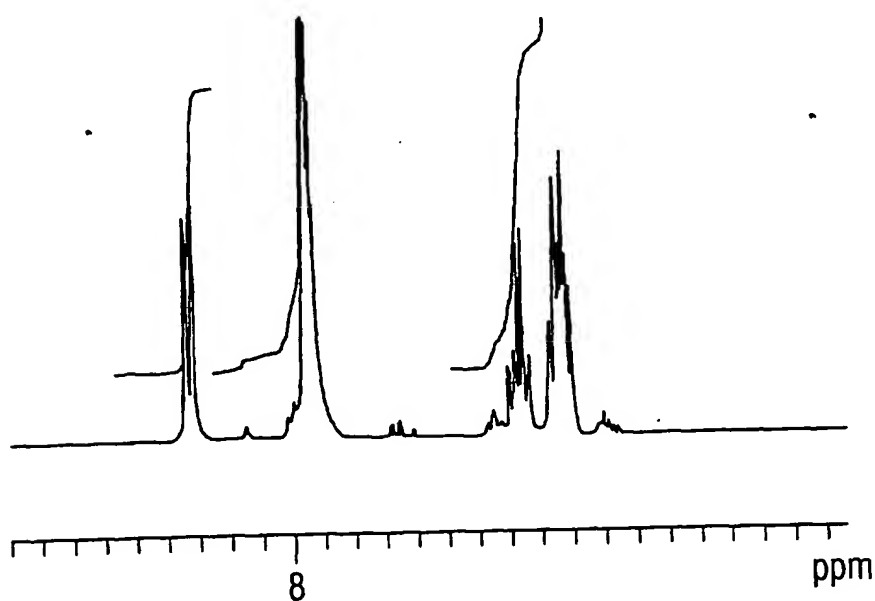
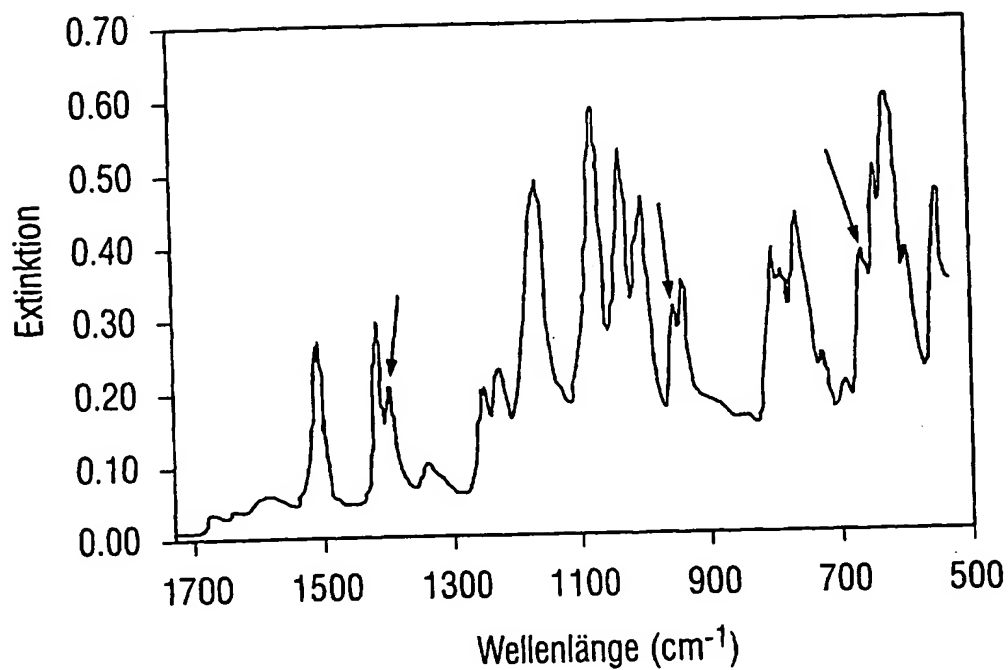
**Fig. 1** Mechanismus zur Aktivierung des Sulfonierungsmittels



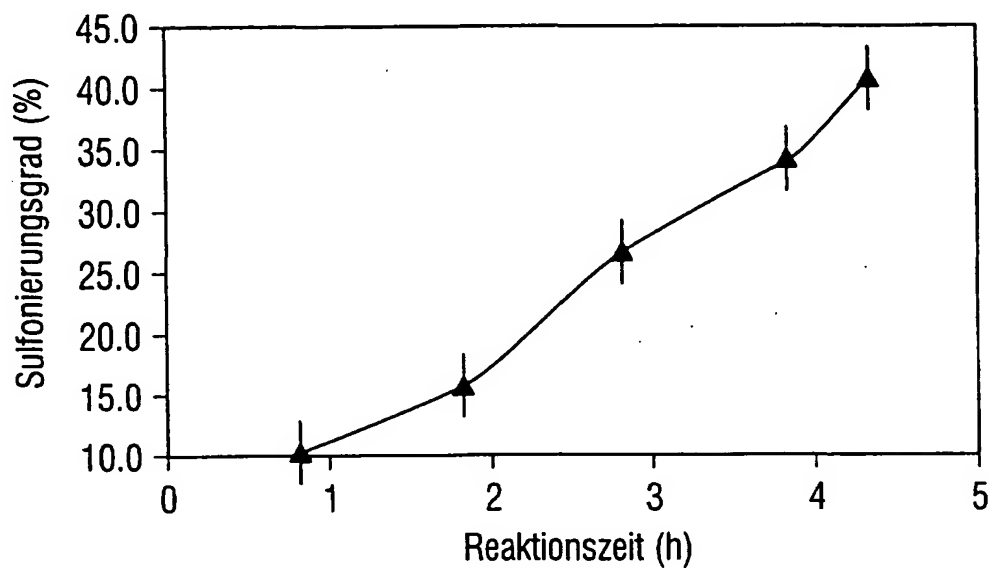
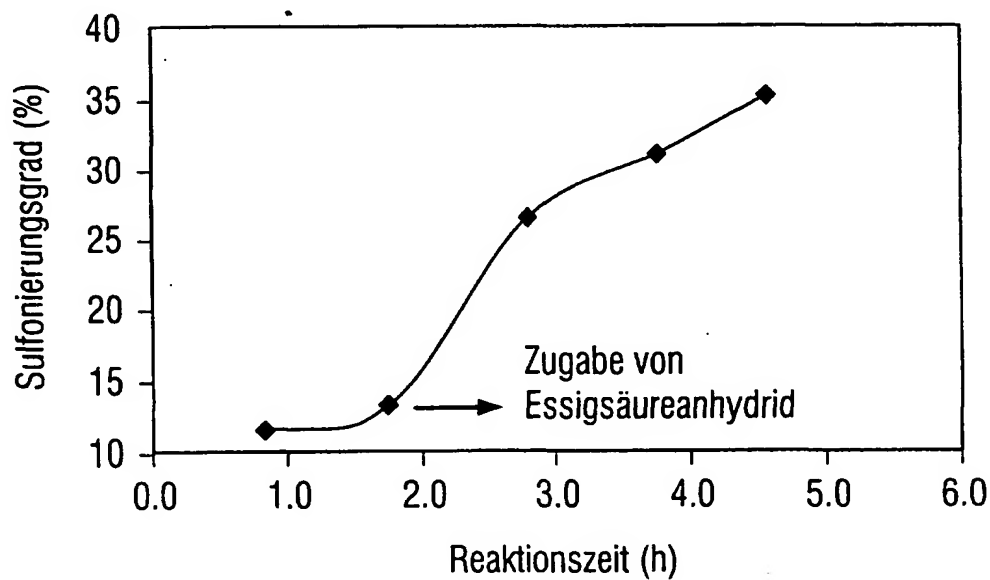
**Fig. 2** Sulfonierung von PES unter Verwendung eines Sulfonierungsmittels



**Fig. 3**



**Fig. 4**

**Fig. 5** Sulfonierungsgrad in Abhängigkeit von der Reaktionszeit**Fig. 6** Sulfonierungsgrad in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**